

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-203794

(43)Date of publication of application : 19.07.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/205

C23C 16/24

C23C 16/448

(21)Application number : 2000-402809

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP  
JSR CORP

(22)Date of filing : 28.12.2000

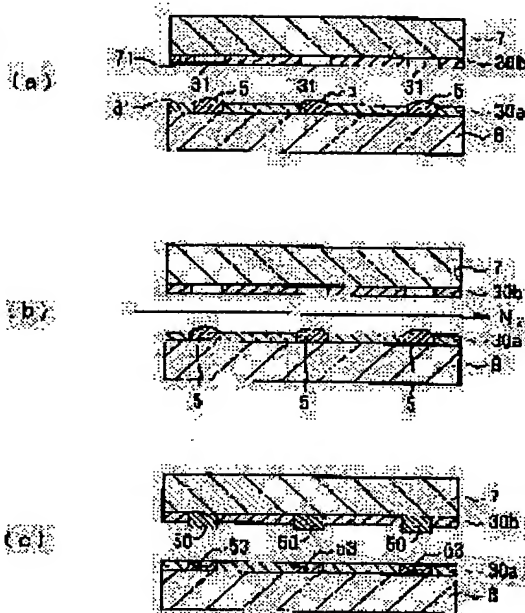
(72)Inventor : FURUSAWA MASAHIRO  
MIYASHITA SATORU  
YUDASAKA KAZUO  
SHIMODA TATSUYA  
YOKOYAMA YASUAKI  
MATSUKI YASUO  
TAKEUCHI YASUMASA

## (54) FORMATION METHOD OF SILICON THIN FILM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a silicon thin film formation method by the CVD method for eliminating the need for a patterning process after a thin film is formed.

**SOLUTION:** Patterns 30a and 30b made of a monomolecular film are formed on a liquid arrangement surface 81 of a first substrate 8 and on a thin film formation surface 71 of a second substrate 7 using (tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydro)octyl-triethoxirane. A liquid drop 5 made of cyclosilane is arranged at an opening 31 of the monomolecular film patterns 30a of the first substrate 8. Both the substrates 7 and 8 are arranged in parallel with a specific interval, and the positions of the openings 31 are mated. While a nitrogen gas is allowed to flow between both the substrates 7 and 8, the second substrate 7 is heated to 450° C for retaining for 10 minutes. As a result, the liquid drop 5 is vaporized and is supplied into the opening 31 of the second substrate 7, thus forming a silicon thin film 50.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-203794  
(P2002-203794A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/24		C 2 3 C 16/24	5 F 0 4 5
16/448		16/448	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-402809 (P2000-402809)

(22) 出願日 平成12年12月28日 (2000. 12. 28)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社  
東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社  
東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号

(72) 発明者 古沢 昌宏

長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100095728

弁理士 上柳 雅彦 (外 1 名)

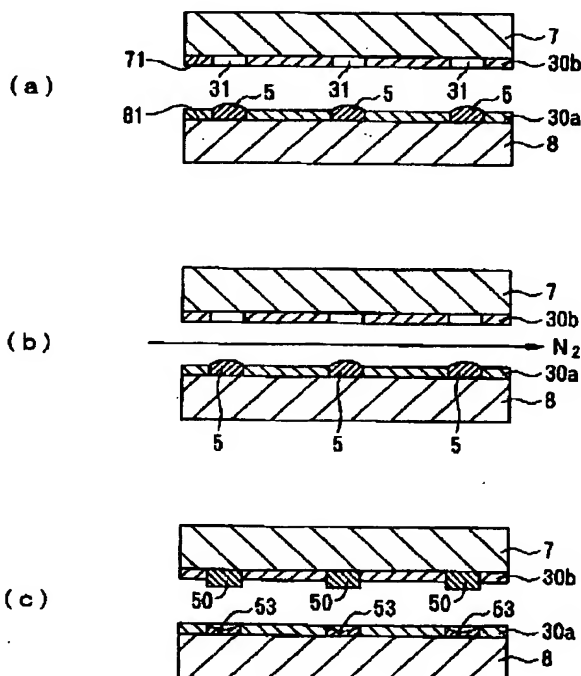
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン薄膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 薄膜形成後のパターニング工程が不要な、C V D 法によるシリコン薄膜形成方法を提供する。

【解決手段】 第1基板8の液体配置面81と第2基板7の薄膜形成面71に、(トリデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロ) オクチルトリエトキシランを用いて、単分子膜からなるパターン30a, 30bを形成する。第1基板8の単分子膜パターン30aの開口部31に、シクロシラン溶液からなる液滴5を配置する。両基板7, 8を所定間隔を開けて平行に配置し、開口部31同士的位置を合わせる。両基板7, 8の間に窒素ガスを流しながら、第2基板7を450℃に加熱して10分間保持する。これにより、液滴5が気化して第2基板7の開口部31内に供給されて、シリコン薄膜50が形成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上の一部分または複数部分に、珪素と水素とで構成される環状シランおよび／またはその誘導体からなる珪素化合物を含む液体を配置し、この液体から珪素化合物を気化させて薄膜形成面に供給し、化学気相成長法でシリコン薄膜を形成することを特徴とするシリコン薄膜の形成方法。

【請求項2】 珪素化合物を含む液体として、シクロペンタシランおよび／またはシリルシクロペンタシランが有機溶剤に溶解している溶液を用いる請求項1記載のシリコン薄膜の形成方法。

【請求項3】 薄膜形成面は前記基板の液体配置面である請求項1または2記載のシリコン薄膜の形成方法。

【請求項4】 液体を配置する第1基板と薄膜を形成する第2基板とを、第1基板の液体配置面と第2基板の薄膜形成面とを対向させて配置し、第1基板上の一部分または複数部分に配置された液体から珪素化合物を気化させて、第2基板の薄膜形成面に供給する請求項1または2記載のシリコン薄膜の形成方法。

【請求項5】 第2基板を、薄膜形成面が珪素化合物の気化物を分解可能な温度になるように加熱し、この加熱によって第2基板から放射された熱で、第1基板を前記液体から珪素化合物が気化する温度に加熱する請求項4記載のシリコン薄膜の形成方法。

【請求項6】 液体配置工程を行う前に、化学気相成長に対して活性な領域と不活性な領域とを薄膜形成面に形成することにより、シリコン薄膜を選択成長させる請求項1乃至5のいずれか1項に記載のシリコン薄膜の形成方法。

【請求項7】 ヒドロキシル基が存在している薄膜形成面に、一般式 $RSiX_3$ （Rは、アルキル基の末端側の水素がフッ素で置換されているフルオロアルキル基、Xはアルコキシ基またはハロゲン基）で表されるシラン誘導体を用いて自己組織化膜を形成した後、この自己組織化膜にフォトマスクを介した紫外線照射または必要な部分への電子線照射を行い、化学気相成長に対して活性な領域とする部分の自己組織化膜を除去することにより、化学気相成長に対して活性な領域と不活性な領域の形成を行う請求項6記載のシリコン薄膜の形成方法。

【請求項8】 珪素化合物の気化工程を、基板の液体配置面と平行に、不活性ガス、水素ガス、または不活性ガスと水素ガスの混合ガスを流しながら行う請求項1乃至7のいずれか1項に記載のシリコン薄膜の形成方法。

【請求項9】 液体配置工程はインクジェット法で行なう請求項1乃至8のいずれか1項に記載のシリコン薄膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、化学気相成長（CVD）法によりシリコン薄膜を形成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、集積回路や薄膜トランジスタ等の製造工程では、モノシランガスやジシランガスを用いて、化学気相成長（CVD）法によりシリコン薄膜を形成することが行われている。通常、ポリシリコン薄膜は熱CVD法により、アモルファスシリコン薄膜はプラズマCVD法により成膜されている。そして、所定パターンのシリコン薄膜を得るために、基板全面にシリコン薄膜を成膜した後、レジストを用いたフォトリソグラフィとエッチングで不要な部分を除去するパターンニング工程を行っている。

【0003】 しかしながら、上述のCVD法による成膜工程とパターンニング工程とでシリコン薄膜パターンを形成する方法には、以下の問題点がある。①毒性および反応性が高いガス状の水素化ケイ素を用いるため、圧力容器や真空装置が必要である。②特にプラズマCVD法では、複雑で高価な高周波発生装置や真空装置等が必要である。③パターンニング工程はプロセスが複雑であり、原料の使用効率も低く、レジストやエッチング液等、大量の廃棄物が発生する。④CVD装置は高価であり、しかも真空系やプラズマ系に多大のエネルギーを消費するため、成膜コストが高い。

【0004】 これに対して、近年、真空装置を使用せずにシリコン薄膜を形成する方法が提案されている。例えば、特開平9-237927号公報には、アルキル基を含有するポリシランの溶液を基板上に塗布した後、ポリシランを熱分解してシリコン膜を遊離させる方法が開示されている。しかしながら、この方法では、原料のポリシランを構成する炭素がシリコン薄膜に残存するため、電気特性に優れたシリコン薄膜が得られないという問題がある。

【0005】 これに対して、特開2000-12465号公報には、膜形成面に液体原料が塗布された第1のシリコン膜被形成体と、第2のシリコン膜被形成体とを、互いの膜形成面同士を対向させて配置することにより、第1のシリコン膜被形成体と第2のシリコン膜被形成体の両方の膜形成面に、一度にシリコン膜を形成する方法が開示されている。液体原料としては、炭素を含まない珪素化合物である、一般式 $Si_nH_{2n+2}$ 或いは $Si_nH_{2n}$ （ $3 \leq n \leq 7$ ）で表されるシランの液状体を使用している。

【0006】 この方法では、第1のシリコン膜被形成体の膜形成面には、塗布されている液体原料の分解反応によってシリコン膜を形成し、第2のシリコン膜被形成体の膜形成面には、第1のシリコン膜被形成体の膜形成面上の液体原料の気化物の分解反応によってシリコン膜を形成すると記載されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記いずれの公報に記載の方法でも、所定パターンのシリコン

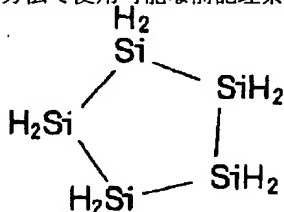
薄膜を得るためには、薄膜形成後にパターニング工程を行う必要がある。本発明は、このような従来技術の問題点に着目してなされたものであり、シリコン薄膜を、原料液体を用いた真空装置が不要なCVD法で形成する方法において、少量の原料液体で基板の一部にシリコン薄膜を形成することができる方法、さらには、薄膜形成後にパターニング工程を行わなくても所定パターンのシリコン薄膜が得られる方法を提供することを課題とする。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、基板上の一部分または複数部分に、珪素と水素とで構成される環状シランおよび／またはその誘導体からなる珪素化合物を含む液体を配置し、この液体から珪素化合物を気化させて薄膜形成面に供給し、化学気相成長法でシリコン薄膜を形成することを特徴とするシリコン薄膜の形成方法を提供する。

【0009】この方法によれば、薄膜形成面に部分的に（液体配置位置の近傍にのみ）シリコン薄膜を形成することができる。また、前記液体の配置位置を、薄膜形成面の素子形成領域の近傍のみとすることにより、薄膜形成面の素子形成領域とその近傍にのみシリコン薄膜が形成される。そのため、大面積の基板の極一部にのみシリコン薄膜を形成する場合でも、薄膜原料の使用量を極少量にすることができる。

【0010】本発明の方法で使用可能な前記珪素化合物\*



(1)

【0013】本発明の方法においては、薄膜形成面を前記基板の液体配置面とすることにより、シリコン薄膜を形成する基板のみを用いて、液体配置のためのダミーの基板を用いずに、この基板に本発明の方法によりシリコン薄膜を形成することができる。本発明の方法においては、液体を配置する第1基板と薄膜を形成する第2基板とを、第1基板の液体配置面と第2基板の薄膜形成面とを対向させて配置し、第1基板上の一部分または複数部分に配置された液体から珪素化合物を気化させて、第2基板の薄膜形成面に供給することにより、第1基板の液体配置部分と対向する第2基板の薄膜形成面の部分にシリコン薄膜を形成することができる。

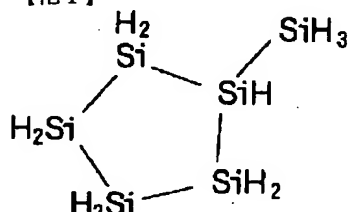
【0014】この2枚の基板を用いる方法においては、第2基板を、薄膜形成面が珪素化合物の気化物を分解可能な温度になるように加熱し、この加熱によって第2基板から放射された熱で、第1基板を前記液体から珪素化

\*（珪素と水素とで構成される環状シランおよび／またはその誘導体）としては、シクロペンタシラン、シリルシクロペンタシラン、シクロヘキサシラン、シリルシクロヘキサシラン、シクロヘプタシラン、1, 1'-ビスシクロブタシラン、1, 1'-ビスシクロペンタシラン、1, 1'-ビスシクロヘキサシラン、1, 1'-ビスシクロヘプタシラン、1, 1'-シクロブタシリルシクロペンタシラン、1, 1'-シクロブタシリルシクロヘキサシラン、1, 1'-シクロペンタシリルシクロヘキサシラン、1, 1'-シクロヘキサシリルシクロヘプタシラン、スピロ〔2, 2〕ペンタシラン、スピロ〔3, 3〕ヘプタシラン、スピロ〔4, 4〕ノナシラン、スピロ〔4, 5〕デカシラン、スピロ〔4, 6〕ウンデカシラン、スピロ〔5, 5〕ウンデカシラン、スピロ〔5, 6〕ドデカシラン、スピロ〔6, 6〕トリデカシラン等が挙げられる。

【0011】本発明の方法において使用する珪素化合物を含む液体としては、下記の化学式（1）で表されるシクロペンタシランおよび／または下記の化学式（2）で表されるシリルシクロペンタシランが有機溶剤に溶解している溶液を用いることが好ましい。

#### 【0012】

【化1】



(2)

合物が気化する温度に加熱することにより、2枚の基板を用いる方法にかかるコストを低減することができる。

【0015】本発明の方法においては、液体配置工程を行う前に、化学気相成長に対して活性な領域と不活性な領域とを薄膜形成面に形成することにより、シリコン薄膜を選択成長させることが好ましい。化学気相成長に対して活性な領域と不活性な領域の形成は、ヒドロキシル基（OH基）が存在している薄膜形成面に、一般式  $RSiX_3$ （Rは、アルキル基の末端側の水素がフッ素で置換されているフルオロアルキル基、Xは加水分解されてOH基となり得る基であって、アルコキシ基またはハロゲン基）で表されるシラン誘導体を用いて自己組織化膜を形成した後、この自己組織化膜にフォトマスクを介した紫外線照射または必要な部分への電子線照射を行い、化学気相成長に対して活性な領域とする部分の自己組織化膜を除去することにより行うことが好ましい。これに

より、薄膜形成後のパターンニング工程を行わずに、所定パターンのシリコン薄膜を得ることができる。

【0016】本発明において「自己組織化膜」とは、膜形成面の構成原子と結合可能な官能基が直鎖分子に結合されている化合物を、気体または液体の状態で膜形成面と共存させることにより、前記官能基が膜形成面に吸着して膜形成面の構成原子と結合し、直鎖分子を外側に向けて形成された単分子膜である。この単分子膜は、化合物の膜形成面に対する自発的な化学吸着によって形成されることから、自己組織化膜と称される。

【0017】なお、自己組織化膜については、A. Ulman 著の「An Introduction to Ultrathin Organic Film from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly」(Academic Press Inc. Boston, 1991) の第3章に詳細に記載されている。

【0018】ヒドロキシル基が存在している薄膜形成面に気体または液体の前記シラン誘導体 ( $\text{RSiX}_3$ ) を共存させると、まず、X が空気中の水分で加水分解されてフルオロアルキルシラノール ( $\text{RSi(OH)}_3$ ) となる。このシラノールのヒドロキシル基と膜形成面のヒドロキシル基との脱水反応によってシロキサン結合が生じ、フルオロアルキル基 (R) を外側に向けた単分子膜 (自己組織化膜) が膜形成面に形成される。この自己組織化膜の表面は、フルオロアルキル基の存在によって不活性な状態 (表面エネルギーが低く、反応性が低い状態) となる。

【0019】一般式  $\text{RSiX}_3$  で表されるシラン誘導体としては、(ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロ) デシルトリエトキシシラン、(ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロ) デシルトリメトキシシラン、(トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロ) オクチルトリメトキシシラン、(トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロ) オクチルトリエトキシシラン等のフルオロアルキルアルコキシシランを使用することが好ましい。

【0020】したがって、前述の方法で自己組織化膜が除去された薄膜形成面の部分は、化学気相成長に対して活性な領域となり、薄膜形成面の自己組織化膜が残っている部分は、化学気相成長に対して不活性な領域となる。本発明の方法においては、珪素化合物の気化工程を基板の液体配置面と平行に、不活性ガス (窒素ガス等)、水素ガス、または不活性ガスと水素ガスの混合ガスを流しながら行うことが好ましい。これにより、シリコン薄膜を形成する基板面に液体を配置する場合には、配置された液体からの気化物を液体配置位置の周囲に容易に向かわせることができる。2枚の基板を使用して、第1基板に配置された液体からの気化物を第2基板に向かわせる場合には、第2基板に向かう気化物の量を制御

することができる。これにより、形成されるシリコン薄膜の膜厚を制御することができる。

【0021】本発明の方法においては、液体配置工程はインクジェット法で行なうことが好ましい。本発明の方法において、基板 (液体配置と薄膜形成の両方がなされる基板、液体配置のみがなされる第1基板、薄膜形成のみがなされる第2基板) としては、シリコン (Si) ウエハ、石英板、ガラス板、プラスチックフィルム、金属板等が挙げられる。これらの基板の表面に、半導体膜、金属膜、誘電体膜、有機膜等が形成されているものを、基板として用いてもよい。

#### 【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について説明する。図1を用いて本発明の方法の第1実施形態を説明する。まず、ガラス基板1の薄膜形成面11に紫外線を照射して、薄膜形成面11をクリーニングした。紫外線の照射条件は、紫外線の波長172nm、照度10mW/cm<sup>2</sup>、照射時間10分とした。これにより、ガラス基板1の薄膜形成面11は、全面にヒドロキシル基が存在する状態となる。

【0023】次に、この状態のガラス基板1を密閉空間内に入れ、この密閉空間内に、液状の (トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロ) オクチルトリエトキシシラン (以下、「FAS13」と称する。) を0.5ミリリットル入れた蓋のない容器を置いて、室温で48時間放置した。FAS13の化学式 (示性式) は、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  である。

【0024】これにより、密閉空間内は、容器内から気化したFAS13の雰囲気となり、FAS13のエトキシ基が加水分解されて生じたシラノールのヒドロキシル基と、ガラス基板1の薄膜形成面11のヒドロキシル基との脱水反応によってシロキサン結合が生じた。その結果、48時間放置後に取り出したガラス基板1の薄膜形成面11の全面に、フルオロアルキル基 ( $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2-$ ) が外側に向けた状態で単分子膜 (自己組織化膜) 30が形成されていた。そのため、この単分子膜30の表面は化学気相成長に対して不活性な状態になっている。図1(a)はこの状態を示す。

【0025】次に、図1(b)に示すように、線状の紫外線遮蔽部61と紫外線透過部62とが交互に配置された、ラインアンドスペースと称されるパターンが形成されているフォトリソマスク6を用意し、このフォトリソマスク6を介して単分子膜30に紫外線2を照射した。紫外線の照射条件は、紫外線の波長172nm、照度10mW/cm<sup>2</sup>、照射時間10分とした。また、フォトリソマスク6のラインアンドスペースのライン幅 (紫外線遮蔽部61をなす線の幅) は30μm、ライン間隔 (紫外線透過部62をなす線の幅) は20μmとした。フォトリソマスク6は石英基板にクロムパターンを形成することにより作製

した。この石英基板の波長172nmの紫外線透過率は約60%である。

【0026】これにより、単分子膜30の紫外線透過部62の真下に配置されていた部分が除去されて、線状の開口部31を有する単分子膜パターン30aが、ガラス基板1の薄膜形成面11に形成された。図1(c)はこの状態を示す。この単分子膜パターン30aの開口部31には、ガラス基板1の薄膜形成面11が露出している。この露出面11aにはヒドロキシル基が存在しており、この露出面11aは化学気相成長に対して活性な状態にある。また、薄膜形成面11の単分子膜が残っている部分(単分子膜パターン30aの表面)は化学気相成長に対して不活性な状態にある。そのため、この単分子膜パターン30aにより、ガラス基板1の薄膜形成面11に、化学気相成長に対して活性な領域と不活性な領域が形成された。

【0027】次に、原料液体として、トルエン100gに、シクロペンタシラン8gとシリルシクロペンタシラン1gを溶解させた溶液(以下、この溶液を「シクロシラン溶液」と称する。)を用意した。次に、単分子膜パターン30aが形成されたガラス基板1を窒素雰囲気中に配置し、シクロシラン溶液を、単分子膜パターン30aの多数の開口部31に、一つ置きにインクジェット法により吐出して、液滴5を配置した。図1(d)はこの状態を示す。

【0028】次に、この状態で、ガラス基板1の薄膜形成面(液体配置面でもある)11と平行に窒素ガスを流しながら、ガラス基板1を350℃に加熱して10分間保持した。これにより、シクロシラン溶液からなる液滴5の一部が気化して気体状のシクロペンタシランおよびシリルシクロペンタシランとなり、この気体が、単分子膜パターン30aの液滴5が配置されていない開口部31内に供給された。そして、この気体が熱により分解されて前記開口部31内にシリコンが堆積し、図1(e)に示すように、前記開口部31内にシリコン薄膜50が形成された。単分子膜パターン30aの表面(単分子膜残存部)には、シリコン薄膜50が形成されなかった。シリコン薄膜50の膜厚は20nmであった。

【0029】なお、液滴5が配置された開口部31内では、気化しなかったシクロシラン溶液中のシクロペンタシランおよびシリルシクロペンタシランが熱分解されて、厚さが50nmのシリコン膜51が形成された。図2を用いて本発明の方法の第2実施形態を説明する。2枚のガラス基板7、8を用意し、両ガラス基板の一方の面に、FAS13を用い第1実施形態と同じ方法で、単分子膜(自己組織化膜)からなるパターン30a、30bを形成した。すなわち、第1基板8の液体配置面81と第2基板7の薄膜形成面71に、それぞれ向かい合わせた時に同じ形状となる単分子膜パターン30a、30bを形成した。

【0030】ただし、フォトマスクとしては、直径50μmの円形の紫外線透過部が5mmピッチで格子状に配列しているものを用いた。そのため、単分子膜パターン30a、30bも、円形の開口部31が格子状に配列された形状である。また、フォトマスクの四隅に位置合わせ用のマークを形成し、これらのマークを単分子膜パターン30a、30bに転写した。

【0031】次に、第1基板8を、窒素ガス雰囲気内に、単分子膜パターン30aが形成されている面(液体配置面)81を上側にして置き、単分子膜パターン30aの全ての開口部31内に、インクジェット法により第1実施形態と同じ液体(シクロシラン溶液)を吐出して、液滴5を配置した。次に、第2基板7を、単分子膜パターン30bが形成されている薄膜形成面71を下側に向けて、第1基板8の上方に所定の間隔(例えば1mm)を開けて平行に配置した。この配置の際に、各基板8、7の単分子膜パターン30a、30bに形成されている位置合わせ用のマークを合わせて、第2基板7の単分子膜パターン30bの薄膜形成面71が露出している開口部31と、第1基板8の単分子膜パターン30aの液滴5が配置されている開口部31とを合わせた。図2(a)はこの状態を示す。

【0032】次に、図2(b)に示すように、この状態で、両基板7、8の間に基板面と平行に窒素ガスを流しながら、第2基板7を450℃に加熱して10分間保持した。これにより、第1基板8は第2基板7から放射された熱で間接的に加熱され、第1基板8上のシクロシラン溶液からなる液滴5から一部が気化して、第2基板7の単分子膜パターン30bの開口部31内に供給される。

【0033】その結果、液滴5から気化した気体状のシクロペンタシランおよびシリルシクロペンタシランは、熱により分解されて、第2基板7の単分子膜パターン30bの開口部31内にシリコンが堆積し、図2(c)に示すように、この開口部31内にシリコン薄膜50が形成された。単分子膜パターン30bの表面(単分子膜残存部)にはシリコン薄膜50が形成されなかった。シリコン薄膜50の膜厚は50nmであった。

【0034】なお、第1基板8の開口部31内の液滴5の温度は、シクロペンタシランおよびシリルシクロペンタシランの分解温度に達しなかったが、シクロシラン溶液の溶剤は全て蒸発した。そのため、第1基板8の開口部31内には、液滴5から気化しなかったシクロペンタシランおよびシリルシクロペンタシランからなる油状物53が残った。

【0035】以上のように、第1および2の実施形態の方法によれば、シクロシラン溶液を基板上に部分的に配置して気化させることにより、少量の原料液体で基板の一部に、CVD法により容易にシリコン薄膜を形成することができる。また、液体の配置をインクジェット法で

行っているため、液体の配置が簡単にしかも精度よくできる。さらに、シクロシラン溶液を配置する前に、薄膜形成面に単分子膜パターンを形成して、単分子膜パターンの開口部にシリコン薄膜を選択成長させているため、薄膜形成後のパターニング工程を行わずにシリコン薄膜パターンを得ることができる。

【0036】特に、第2実施形態の方法によれば、2枚の基板7、8を対向配置して、各液滴5からの気化物を単分子膜パターン30bの各開口部31に向かわせているため、第1実施形態の方法と比較して、一つの開口部31内での膜厚の均一性と、複数の開口部31間での膜厚の均一性が高くなる。また、第1基板8にも単分子膜パターン30aを形成することにより、液体配置面81に液滴の配置領域（開口部31）を形成して、各開口部31内に液滴5を配置しているため、このような領域の形成を行わない場合と比較して、原料の使用量をより少なくすることができる。また、液滴配置の位置精度を高くすることができる。

【0037】さらに、第2基板7のみを直接加熱し、この第2基板7から放射された熱で、第1基板8を間接的に加熱しているため、加熱にかかるコストを低減することができる。

#### 【0038】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法によれば、少量の原料液体で基板の一部にシリコン薄膜を形成することができる。特に、請求項7の方法によれば、シリコン薄膜形成後のパターニング工程を行わずに所定

パターンのシリコン薄膜を得ることができる。

【0039】特に、請求項9の方法によれば、液体の配置が精度良く簡単にできる。

#### 【図面の簡単な説明】

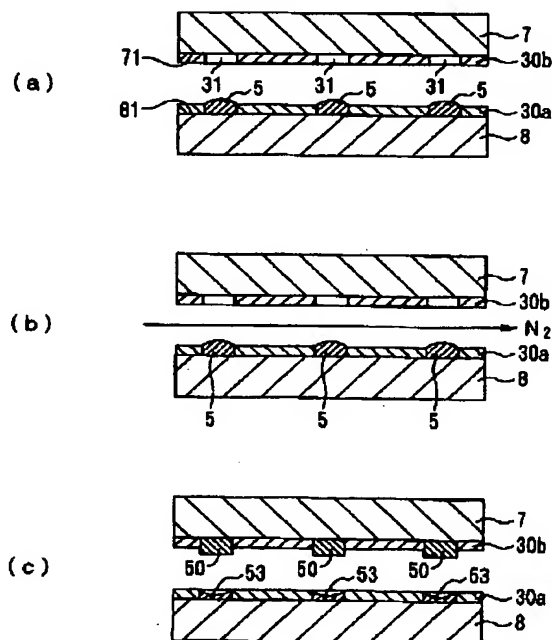
【図1】本発明の第1実施形態の方法を説明する図である。

【図2】本発明の第2実施形態の方法を説明する図である。

#### 【符号の説明】

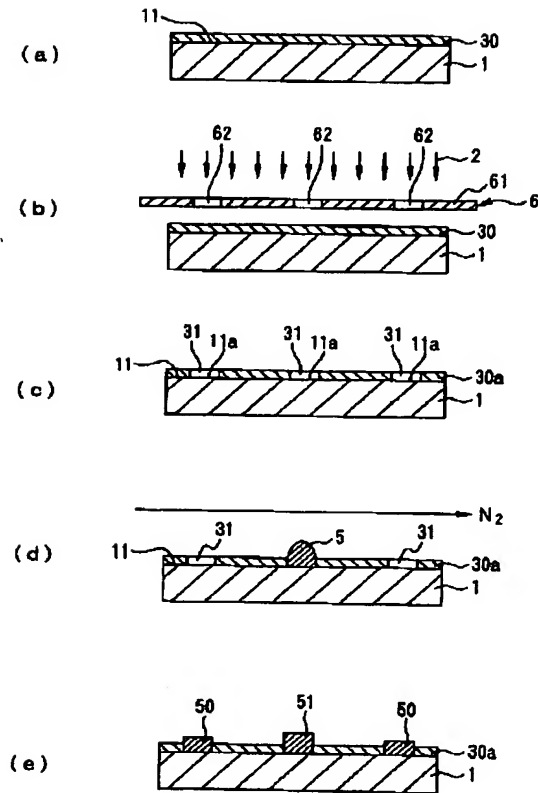
- 1 ガラス基板
- 11 薄膜形成面
- 11a 薄膜形成面の露出面
- 2 紫外線
- 30 単分子膜（自己組織化膜）
- 30a 単分子膜パターン
- 30b 単分子膜パターン
- 31 開口部
- 5 液滴
- 50 シリコン薄膜
- 51 シリコン膜
- 53 油状物
- 6 フォトマスク
- 61 紫外線遮蔽部
- 62 紫外線透過部
- 7 ガラス基板（第2基板）
- 8 ガラス基板（第1基板）

【図2】





【図 1】



## フロントページの続き

(72)発明者 宮下 悟  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 湯田坂 一夫  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 下田 達也  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 横山 泰明  
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

(72)発明者 松木 安生  
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

(72)発明者 竹内 安正  
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 4K030 AA06 BA29 CA06 DA03 FA10  
LA15  
5F045 AA03 AB02 AC01 AD08 AF07  
BB10

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-203794

(43)Date of publication of application : 19.07.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/205  
C23C 16/24  
C23C 16/448

(21)Application number : 2000-402809

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP  
JSR CORP

(22)Date of filing : 28.12.2000

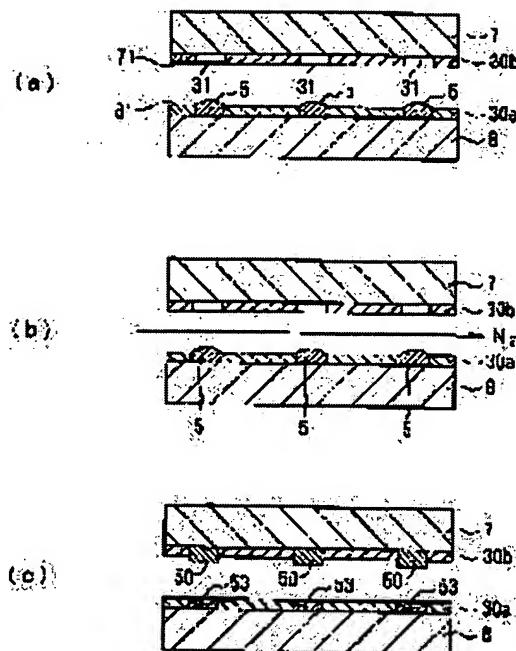
(72)Inventor : FURUSAWA MASAHIRO  
MIYASHITA SATORU  
YUDASAKA KAZUO  
SHIMODA TATSUYA  
YOKOYAMA YASUAKI  
MATSUKI YASUO  
TAKEUCHI YASUMASA

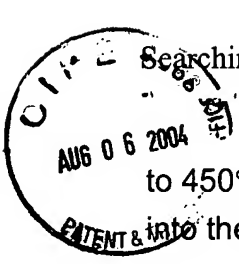
## (54) FORMATION METHOD OF SILICON THIN FILM

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon thin film formation method by the CVD method for eliminating the need for a patterning process after a thin film is formed.

SOLUTION: Patterns 30a and 30b made of a monomolecular film are formed on a liquid arrangement surface 81 of a first substrate 8 and on a thin film formation surface 71 of a second substrate 7 using (tridecafluoro-1,1,2,2- tetrahydro)octyl-triethoxirane. A liquid drop 5 made of cyclosilane is arranged at an opening 31 of the monomolecular film patterns 30a of the first substrate 8. Both the substrates 7 and 8 are arranged in parallel with a specific interval, and the positions of the openings 31 are mated. While a nitrogen gas is allowed to flow between both the substrates 7 and 8, the second substrate 7 is heated





to 450°C for retaining for 10 minutes. As a result, the liquid drop 5 is vaporized and is supplied into the opening 31 of the second substrate 7, thus forming a silicon thin film 50.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



1 / 1

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

## [Claim(s)]

[Claim 1] The formation approach of the silicon thin film characterized by arranging the liquid containing the silicon compound which becomes the part or two or more parts on a substrate from the annular silane which consists of silicon and hydrogen, and/or its derivative, making a silicon compound evaporate from this liquid, supplying a thin film forming face, and forming a silicon thin film by the chemical-vapor-deposition method.

[Claim 2] The formation approach of the silicon thin film according to claim 1 using the solution which the cyclo PENTA silane and/or the silyl cyclo PENTA silane are dissolving in the organic solvent as a liquid containing a silicon compound.

[Claim 3] A thin film forming face is the formation approach of the silicon thin film according to claim 1 or 2 which is the liquid arrangement side of said substrate.

[Claim 4] The formation approach of the silicon thin film according to claim 1 or 2 which is made to evaporate a silicon compound from the liquid which the liquid arrangement side of the 1st substrate and the thin film forming face of the 2nd substrate were made to counter, has arranged the 1st substrate which arranges a liquid, and the 2nd substrate which forms a thin film, and has been arranged at the part or two or more parts on the 1st substrate, and is supplied to the thin film forming face of the 2nd substrate.

[Claim 5] The formation approach of a silicon thin film according to claim 4 of heating the 2nd substrate so that it may become the temperature into which a thin film forming face can disassemble the evaporation object of a silicon compound, and heating the 1st substrate to the temperature which a silicon compound evaporates from said liquid with the heat emitted from the 2nd substrate by this heating.

[Claim 6] The formation approach of a silicon thin film given in claim 1 to which selective growth of the silicon thin film is carried out by forming an activity field and an inactive field in a thin film forming face to chemical vapor deposition before performing a liquid arrangement process thru/or any 1 term of 5.

[Claim 7] To the thin film forming face in which hydroxyl exists, it is a general formula  $\text{RSiX}_3$  (R). The fluoro alkyl group by which the hydrogen by the side of the end of an alkyl group is permuted with the fluorine, After X forms the self-organizing film using the silane derivative expressed with an alkoxy group or a halogen radical, By performing UV irradiation which minded [ this / self-organizing ] the photo mask, or electron beam irradiation to a required part, and removing the self-organizing film of the part made into an activity field to chemical vapor deposition The formation approach of the silicon thin film according to claim 6 which forms an activity field and an inactive field to chemical vapor deposition.

[Claim 8] The formation approach of a silicon thin film given in claim 1 which performs the mixed gas of inert gas, hydrogen gas, or inert gas and hydrogen gas for the evaporation process of a silicon compound to parallel with a sink with the liquid arrangement side of a substrate thru/or any 1 term of 7.

[Claim 9] A liquid arrangement process is the formation approach of a silicon thin film given in claim 1

performed by the ink jet method thru/or any 1 term of 8.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention -- chemical vapor deposition (CVD) -- it is related with the approach of forming a silicon thin film by law.

[0002]

[Description of the Prior Art] the former -- production processes, such as an integrated circuit and a thin film transistor, -- mono-silane gas and disilane gas -- using -- chemical vapor deposition (CVD) -- forming a silicon thin film by law is performed. Usually, a polysilicon thin film is formed by the heat CVD method, and the amorphous silicon thin film is formed by the plasma-CVD method. And in order to obtain the silicon thin film of a predetermined pattern, after forming a silicon thin film all over a substrate, the patterning process which removes an unnecessary part by the photolithography and etching using a resist is performed.

[0003] However, there are the following troubles in the approach of forming a silicon thin film pattern at the above-mentioned membrane formation process and above-mentioned patterning process by the CVD method. \*\* In order to use gas silicon hydride with high toxicity and reactivity, a pressurized container and vacuum devices are required. \*\* A RF generator, vacuum devices, etc. especially complicated by the plasma-CVD method and expensive are required. \*\* A patterning process has a complicated process, and is low, and a lot of trash, such as a resist and an etching reagent, generates it. [ of the utilization ratio of a raw material ] \*\* A CVD system is expensive, and in order that it may moreover consume great energy in a vacuum system or a plasma system, its membrane formation cost is high.

[0004] On the other hand, the approach of forming a silicon thin film, without using vacuum devices in recent years is proposed. For example, after applying the solution of the polysilane containing an alkyl group on a substrate, the method of pyrolyzing polysilane and separating the silicon film is indicated by the publication-number No. 237927 [ nine to ] official report. However, by this approach, since the carbon which constitutes the polysilane of a raw material remains in a silicon thin film, there is a problem that the silicon thin film excellent in the electrical property is not obtained.

[0005] On the other hand, the approach of forming the silicon film in the film forming face of both the 1st silicon \*\*\*\* organizer and the 2nd silicon \*\*\*\* organizer at once is indicated by JP,2000-12465,A by making mutual film forming faces counter and arranging the 1st silicon \*\*\*\* organizer by which the liquid raw material was applied to the film forming face, and the 2nd silicon \*\*\*\* organizer. The liquefied object of a silane expressed with general formula  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  or  $\text{Si}_n\text{H}_{2n}$  ( $3 \leq n \leq 7$ ) which is the silicon compound which does not contain carbon as a liquid raw material is used.

[0006] By this approach, the silicon film is formed in the film forming face of the 1st silicon \*\*\*\* organizer by the decomposition reaction of the liquid raw material applied, and it is indicated by the film forming face of the 2nd silicon \*\*\*\* organizer that the silicon film is formed by the decomposition reaction of the evaporation object of the liquid raw material on the film forming face of the 1st silicon \*\*\*\* organizer.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, the above -- also by the approach given in which official report, in order to obtain the silicon thin film of a predetermined pattern, it is necessary to perform a patterning process after thin film formation. This invention is made paying attention to the trouble of such a conventional technique, and makes it a technical problem to offer the approach of forming a silicon thin film in some substrates with a little raw material liquid, and the approach by which the silicon thin film of a predetermined pattern is obtained even if it does not perform a patterning process after thin film formation further in the approach the vacuum devices using a raw material liquid form a silicon thin film with an unnecessary CVD method.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, this invention arranges the liquid containing the silicon compound which consists of an annular silane constituted from silicon and hydrogen by the part or two or more parts on a substrate, and/or its derivative, a silicon compound is made to evaporate from this liquid, a thin film forming face is supplied, and the formation approach of the silicon thin film characterized by forming a silicon thin film by the chemical-vapor-deposition method is offered.

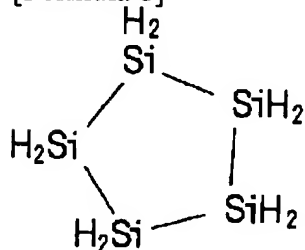
[0009] According to this approach, a silicon thin film can be partially formed in a thin film forming face (a near liquid arrangement location). Moreover, a silicon thin film is formed only a component formation field and near the thin film forming face by carrying out the arrangement location of said liquid only near the component formation field of a thin film forming face. Therefore, even when forming a silicon thin film only in the pole of the substrate of a large area part, the amount of the thin film raw material used can be made into pole small quantity.

[0010] As said usable silicon compound (the annular silane which consists of silicon and hydrogen, and/or its derivative), by the approach of this invention A cyclo PENTA silane, a silyl cyclo PENTA silane, a cyclohexa silane, A silyl cyclohexa silane, cyclo hepta-silane, 1, and 1'-bis-cyclo swine silane, A - bis-cyclo PENTA silane, and 1 and 1 '1, 1'-bis-cyclohexa silane, - bis-cyclo hepta-silane, and 1 and 1 '1, 1'-cyclo swine silyl SHIKUROPENTASHIRAN, A - cyclo BUTASHIRIRU cyclohexa run, and 1 and 1 '1, 1'-cyclo BUTASHIRIRUSHIKURO hepta-silane, A - cyclo PENTASHIRIRU cyclohexa silane, and 1 and 1 '1, 1'-cyclo PENTASHIRIRUSHIKURO hepta-red sandal tree, 1 and 1'-cyclohexa silyl cyclo HEPUTASHIRAN, a spiro [2, 2] PENTA silane, A spiro [3, 3] hepta-silane, a spiro [4, 4] nona silane, a spiro [4, 5] deca silane, a spiro [4, 6] undeca silane, a spiro [5, 5] undeca silane, a spiro [5, 6] dodeca silane, a spiro [6, 6] trideca silane, etc. are mentioned.

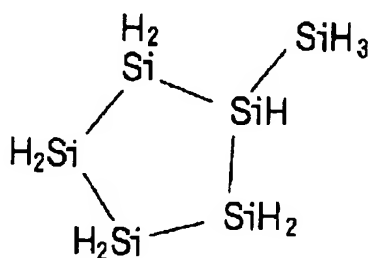
[0011] It is desirable to use the solution which the silyl cyclo PENTA silane expressed with the cyclo PENTA silane and/or the following chemical formula (2) which are expressed with the following chemical formula (1) as a liquid containing the silicon compound used in the approach of this invention is dissolving in the organic solvent.

[0012]

[Formula 1]



( 1 )



( 2 )

[0013] In the approach of this invention, a silicon thin film can be formed in this substrate by the approach of this invention only using the substrate which forms a silicon thin film by making a thin film forming face into the liquid arrangement side of said substrate, without using the substrate of the dummy for liquid arrangement. In the approach of this invention, the 1st substrate which arranges a liquid, and



the 2nd substrate which forms a thin film By making a silicon compound evaporate from the liquid which the liquid arrangement side of the 1st substrate and the thin film forming face of the 2nd substrate were made to counter, has arranged, and has been arranged at the part or two or more parts on the 1st substrate, and supplying the thin film forming face of the 2nd substrate A silicon thin film can be formed in the liquid arrangement part of the 1st substrate, and the part of the thin film forming face of the 2nd substrate which counters.

[0014] In the approach using these two substrates, the cost concerning the approach using two substrates can be reduced by heating the 2nd substrate so that a thin film forming face may become the temperature which can disassemble the evaporation object of a silicon compound, and heating to the temperature to which it is the heat emitted from the 2nd substrate by this heating, and a silicon compound evaporates the 1st substrate from said liquid.

[0015] In the approach of this invention, before performing a liquid arrangement process, it is desirable by forming an activity field and an inactive field in a thin film forming face to chemical vapor deposition to carry out selective growth of the silicon thin film. As opposed to chemical vapor deposition formation of an activity field and an inactive field To the thin film forming face in which hydroxyl (OH radical) exists, it is a general formula  $\text{RSiX}_3$  (R). The fluoro alkyl group by which the hydrogen by the side of the end of an alkyl group is permuted with the fluorine, After forming the self-organizing film using the silane derivative which X is the radical which is hydrolyzed and can turn into an OH radical, and is expressed with an alkoxy group or a halogen radical, It is desirable to perform UV irradiation which minded [ this / self-organizing ] the photo mask, or electron beam irradiation to a required part, and to carry out by removing the self-organizing film of the part made into an activity field to chemical vapor deposition. Thereby, the silicon thin film of a predetermined pattern can be obtained, without performing the patterning process after thin film formation.

[0016] In this invention, the "self-organizing film" is a monomolecular film which said functional group adsorbed at the film forming face, combined with the configuration atom of a film forming face, turned the straight chain molecule outside, and was formed by making the compound with which the functional group in which the configuration atom of a film forming face and association are possible is combined with the straight chain molecule coexist with a film forming face in the state of a gas or a liquid. Since this monomolecular film is formed of the spontaneous chemisorption over the film forming face of a compound, it is called the self-organizing film.

[0017] In addition, the self-organizing film is indicated by chapter 3 of "An Introduction to Ultrathin Organic Film from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly" (Academic Press Inc. Boston, 1991) of A. Ulman work at the detail.

[0018] If a gas or said silane derivative ( $\text{RSiX}_3$ ) of a liquid is made to live together in the thin film forming face in which hydroxyl exists, first, it will hydrolyze with the moisture in air and X will serve as fluoro alkylsilanol ( $\text{RSi}_3(\text{OH})$ ). Siloxane association arises by the dehydration of the hydroxyl of this silanol, and the hydroxyl of a film forming face, and the monomolecular film (self-organizing film) which turned the fluoro alkyl group (R) outside is formed in a film forming face. The front face of this self-organizing film will be in an inactive condition (surface energy is low and it is the condition that reactivity is low) by existence of a fluoro alkyl group.

[0019] General formula  $\text{RSiX}_3$  As a silane derivative expressed DESHIRU-triethoxysilane, (Heptadeca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro) DESHIRU-trimethoxysilane, (Heptadeca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro) (Trideca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro) octyl-trimethoxysilane and octyl (trideca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro)-TORIE -- an ibis -- it is desirable to use fluoro alkyl alkoxysilane, such as a gardenia fruit silane.

[0020] Therefore, the part of the thin film forming face from which the self-organizing film was removed by the above-mentioned approach serves as an activity field to chemical vapor deposition, and the part in which the self-organizing film of a thin film forming face remains serves as an inactive field to chemical vapor deposition. In the approach of this invention, it is desirable to perform the mixed gas of inert gas, hydrogen gas (nitrogen gas etc.), or inert gas and hydrogen gas for the evaporation process of a silicon compound to parallel with a sink with the liquid arrangement side of a substrate. When this

arranges a liquid to the substrate side which forms a silicon thin film, the evaporation object from the arranged liquid can be made to go to the perimeter of a liquid arrangement location easily. Two substrates are used, and when making the evaporation object from the liquid arranged at the 1st substrate face to the 2nd substrate, the amount of the evaporation object which faces to the 2nd substrate can be controlled. Thereby, the thickness of the silicon thin film formed is controllable.

[0021] As for a liquid arrangement process, in the approach of this invention, it is desirable to carry out by the ink jet method. In the approach of this invention, a silicon (Si) wafer, a quartz plate, a glass plate, plastic film, a metal plate, etc. are mentioned as a substrate (the substrate with which both liquid arrangement and thin film formation are made, the 1st substrate with which only liquid arrangement is made, the 2nd substrate with which only thin film formation is made). That by which the semiconductor film, a metal membrane, a dielectric film, the organic film, etc. are formed in the front face of these substrates may be used as a substrate.

[0022]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the operation gestalt of this invention is explained. The 1st operation gestalt of the approach of this invention is explained using drawing 1. First, ultraviolet rays were irradiated at the thin film forming face 11 of a glass substrate 1, and the thin film forming face 11 was cleaned. The exposure conditions of ultraviolet rays were made into the wavelength of 172nm of ultraviolet rays, illuminance 10 mW/cm<sup>2</sup>, and irradiation time 10 minutes. Thereby, the thin film forming face 11 of a glass substrate 1 will be in the condition that hydroxyl exists in the whole surface.

[0023] Next, the container without the lid which put in the glass substrate 1 of this condition in a closed space, and put in 0.5ml (it calls "FAS [13]" hereafter.) of liquefied (trideca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetrahydro) octyl-triethoxysilane in this closed space was placed, and it was left at the room temperature for 48 hours. a chemical formula (rational formula) FAS [13] -- CF<sub>3</sub> 5 (CF<sub>2</sub>) 2 (CH<sub>2</sub>) Si (OC two H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> it is .

[0024] Thereby, the inside of a closed space became the ambient atmosphere FAS [13] evaporated out of the container, and siloxane association produced it by the dehydration of the hydroxyl of the silanol which the ethoxy radical FAS [13] was hydrolyzed and was produced, and the hydroxyl of the thin film forming face 11 of a glass substrate 1. Consequently, all over the thin film forming face 11 of the glass substrate 1 taken out after 48-hour neglect, after the fluoro alkyl group (CF<sub>3</sub> 5 (CF<sub>2</sub>) 2 (CH<sub>2</sub>)-) had been outside suitable, the monomolecular film (self-organizing film) 30 was formed. Therefore, the front face of this monomolecular film 30 is in the inactive condition to chemical vapor deposition. Drawing 1 (a) shows this condition.

[0025] Next, as shown in drawing 1 (b), the photo mask 6 with which the pattern called Rhine and the tooth space where the linear ultraviolet-rays electric shielding section 61 and the linear ultraviolet-rays transparency section 62 have been arranged by turns is formed was prepared, and ultraviolet rays 2 were irradiated through this photo mask 6 at the monomolecular film 30. The exposure conditions of ultraviolet rays were made into the wavelength of 172nm of ultraviolet rays, illuminance 10 mW/cm<sup>2</sup>, and irradiation time 10 minutes. Moreover, Rhine of a photo mask 6 and the Rhine width of face (width of face of the line which makes the ultraviolet-rays electric shielding section 61) of a tooth space set to 20 micrometers 30 micrometers and Rhine spacing (width of face of the line which makes the ultraviolet-rays transparency section 62). The photo mask 6 was produced by forming a chromium pattern in a quartz substrate. Ultraviolet-rays permeability with a wavelength [ of this quartz substrate ] of 172nm is about 60%.

[0026] The part arranged just under the ultraviolet-rays transparency section 62 of a monomolecular film 30 was removed by this, and monomolecular-film pattern 30a which has the linear opening 31 was formed in the thin film forming face 11 of a glass substrate 1. Drawing 1 (c) shows this condition. The thin film forming face 11 of a glass substrate 1 is exposed to the opening 31 of this monomolecular-film pattern 30a. Hydroxyl exists in this exposure 11a, and this exposure 11a is in an activity condition to chemical vapor deposition. Moreover, the part (front face of monomolecular-film pattern 30a) in which the monomolecular film of the thin film forming face 11 remains is in an inactive condition to chemical vapor deposition. Therefore, the activity field and the inactive field were formed in the thin film forming

face 11 of a glass substrate 1 to chemical vapor deposition of this monomolecular-film pattern 30a. [0027] Next, the solution (this solution is hereafter called a "cyclo silane solution".) in which cyclo PENTA silane 8g and silyl cyclo PENTA silane 1g were dissolved was prepared for toluene 100g as a raw material liquid. Next, the glass substrate 1 with which monomolecular-film pattern 30a was formed has been arranged in nitrogen-gas-atmosphere mind, the cyclo silane solution was alternately breathed out by the ink jet method to much openings 31 of monomolecular-film pattern 30a, and the drop 5 has been arranged. Drawing 1 (d) shows this condition.

[0028] Next, in this condition, in parallel with the thin film forming face (it is also a liquid arrangement side) 11 of a glass substrate 1, the glass substrate 1 was heated at 350 degrees C with the sink, and nitrogen gas was held for 10 minutes. A part of drop 5 which consists of a cyclo silane solution evaporated by this, it became a gas-like cyclo PENTA silane and a silyl cyclo PENTA silane, and this gas was supplied in the opening 31 by which the drop 5 of monomolecular-film pattern 30a is not arranged. And this gas was decomposed by heat, silicon accumulated in said opening 31, and as shown in drawing 1 (e), the silicon thin film 50 was formed in said opening 31. The silicon thin film 50 was not formed in the front face (monomolecular-film residual section) of monomolecular-film pattern 30a. The thickness of the silicon thin film 50 was 20nm.

[0029] In addition, within the opening 31 by which the drop 5 has been arranged, the pyrolysis of the cyclo PENTA silane in the cyclo silane solution which was not evaporated and the silyl cyclo PENTA silane was carried out, and the silicon film 51 whose thickness is 50nm was formed. The 2nd operation gestalt of the approach of this invention is explained using drawing 2. Two glass substrates 7 and 8 were prepared and the patterns 30a and 30b which use that it is [13] FAS and consist of a monomolecular film (self-organizing film) by the same approach as the 1st operation gestalt were formed in one field of both glass substrates. That is, when the liquid arrangement side 81 of the 1st substrate 8 and the thin film forming face 71 of the 2nd substrate 7 were made to face, respectively, the monomolecular-film patterns 30a and 30b used as the same configuration were formed.

[0030] However, as a photo mask, the circular ultraviolet-rays transparency section with a diameter of 50 micrometers used what is arranged in the shape of a grid in 5mm pitch. Therefore, the circular opening 31 is the configuration in which the monomolecular-film patterns 30a and 30b were also arranged in the shape of a grid. Moreover, the mark for alignment was formed in the four corners of a photo mask, and these marks were imprinted to the monomolecular-film patterns 30a and 30b.

[0031] Next, it placed by turning up the field (liquid arrangement side) 81 where monomolecular-film pattern 30a is formed in nitrogen-gas-atmosphere mind in the 1st substrate 8, and in all the openings 31 of monomolecular-film pattern 30a, the same liquid (cyclo silane solution) as the 1st operation gestalt was breathed out by the ink jet method, and the drop 5 has been arranged. Next, the thin film forming face 71 in which monomolecular-film pattern 30b is formed in the 2nd substrate 7 was turned to the bottom, predetermined spacing (for example, 1mm) was opened above the 1st substrate 8, and it has arranged in parallel. The mark for alignment currently formed in the monomolecular-film patterns 30a and 30b of each substrates 8 and 7 in the case of this arrangement was doubled, and the opening 31 which the thin film forming face 71 of monomolecular-film pattern 30b of the 2nd substrate 7 has exposed, and the opening 31 by which the drop 5 of monomolecular-film pattern 30a of the 1st substrate 8 is arranged were made consistent. Drawing 2 (a) shows this condition.

[0032] Next, as shown in drawing 2 (b), it was in this condition, and among both the substrates 7 and 8, nitrogen gas was heated to a substrate side and parallel, the 2nd substrate 7 was heated at 450 degrees C with the sink, and it held for 10 minutes. Thereby, the 1st substrate 8 is indirectly heated with the heat emitted from the 2nd substrate 7, and a part evaporates it from the drop 5 which consists of a cyclo silane solution on the 1st substrate 8, and it is supplied in the opening 31 of monomolecular-film pattern 30b of the 2nd substrate 7.

[0033] Consequently, it was decomposed by heat and silicon deposited the gas-like cyclo PENTA silane and silyl cyclo PENTA silane which were evaporated from the drop 5 in the opening 31 of monomolecular-film pattern 30b of the 2nd substrate 7, and as shown in drawing 2 (c), the silicon thin film 50 was formed in this opening 31. The silicon thin film 50 was not formed in the front face

(monomolecular-film residual section) of monomolecular-film pattern 30b. The thickness of the silicon thin film 50 was 50nm.

[0034] In addition, although the temperature of the drop 5 in the opening 31 of the 1st substrate 8 did not reach the decomposition temperature of a cyclo PENTA silane and a silyl cyclo PENTA silane, all the solvents of a cyclo silane solution evaporated. Therefore, in the opening 31 of the 1st substrate 8, the oily matter 53 which consists of the cyclo PENTA silane and silyl cyclo PENTA silane which were not evaporated from a drop 5 remained.

[0035] As mentioned above, according to the approach of the operation gestalt of the 1st and 2, a silicon thin film can be easily formed in some substrates with a CVD method with a little raw material liquid by arranging a cyclo silane solution partially and making it evaporate on a substrate. Moreover, since the liquid is arranged by the ink jet method, easy moreover, precision is improved by arrangement of a liquid. Furthermore, since a monomolecular-film pattern is formed in a thin film forming face and selective growth of the silicon thin film is carried out to opening of a monomolecular-film pattern before arranging a cyclo silane solution, a silicon thin film pattern can be obtained, without performing the patterning process after thin film formation.

[0036] Since according to the approach of the 2nd operation gestalt opposite arrangement of the two substrates 7 and 8 is carried out and the evaporation object from each drop 5 is made to go to each opening 31 of monomolecular-film pattern 30b especially, as compared with the approach of the 1st operation gestalt, the homogeneity of the thickness within one opening 31 and the homogeneity of the thickness between two or more openings 31 become high. Moreover, since the arrangement field (opening 31) of a drop was formed in the liquid arrangement side 81 and the drop 5 is arranged in each opening 31 by forming monomolecular-film pattern 30a also in the 1st substrate 8, as compared with the case where such a field is not formed, the amount of the raw material used can be lessened more.

Moreover, location precision of drop arrangement can be made high.

[0037] Furthermore, only the 2nd substrate 7 is heated directly, and with the heat emitted from this 2nd substrate 7, since the 1st substrate 8 is heated indirectly, the cost concerning heating can be reduced.

[0038]

[Effect of the Invention] As explained above, according to the approach of this invention, a silicon thin film can be formed in some substrates with a little raw material liquid. Especially, according to the approach of claim 7, the silicon thin film of a predetermined pattern can be obtained, without performing the patterning process after silicon thin film formation.

[0039] Especially, according to the approach of claim 9, precision is simply improved by arrangement of a liquid.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing explaining the approach of the 1st operation gestalt of this invention.

[Drawing 2] It is drawing explaining the approach of the 2nd operation gestalt of this invention.

[Description of Notations]

1 Glass Substrate

11 Thin Film Forming Face

11a The exposure of a thin film forming face

2 Ultraviolet Rays

30 Monomolecular Film (Self-organizing Film)

30a Monomolecular-film pattern

30b Monomolecular-film pattern

31 Opening

5 Drop

50 Silicon Thin Film

51 Silicon Film

53 Oily Matter

6 Photo Mask

61 Ultraviolet-Rays Electric Shielding Section

62 Ultraviolet-Rays Transparency Section

7 Glass Substrate (2nd Substrate)

8 Glass Substrate (1st Substrate)

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

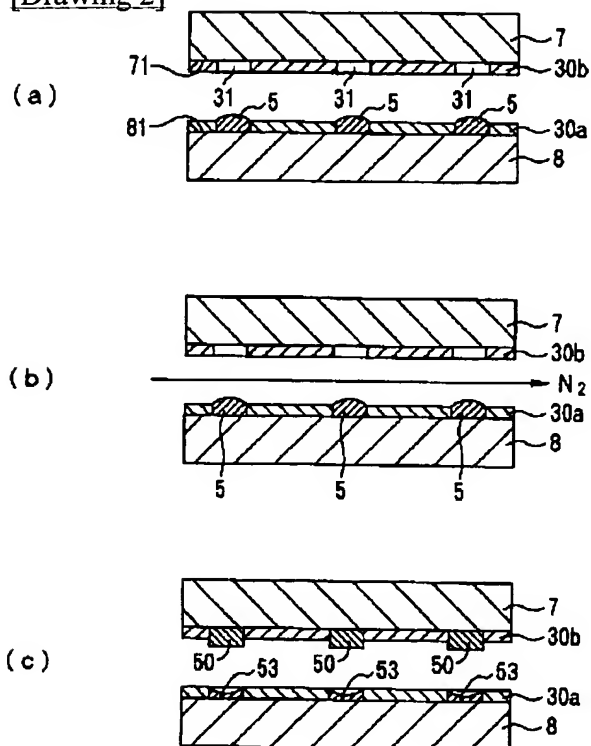
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

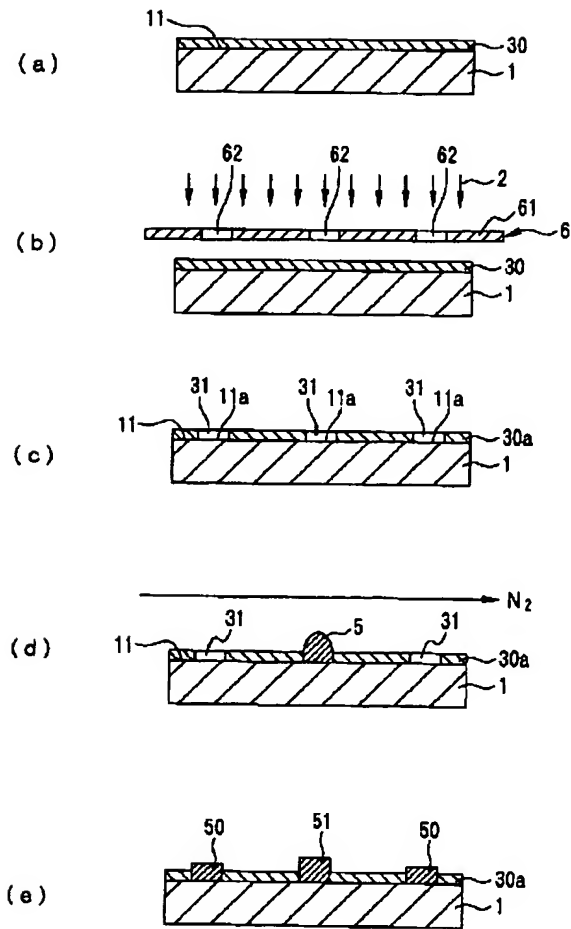
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 2]



[Drawing 1]



[Translation done.]